

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-199525

(43)Date of publication of application : 31.07.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/48

H01M 10/40

(21)Application number : 09-005136

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 16.01.1997

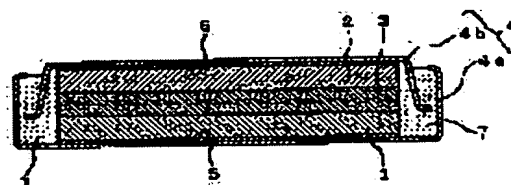
(72)Inventor : SUNAKAWA TAKUYA
FUJIMOTO HIROYUKI
WATANABE HIROSHI
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a charging/discharging characteristic in a nonaqueous electrolyte secondary battery using metal compound which can store/release lithium ion for positive electrode active material in a positive electrode and also provide an excellent charging/discharging cycle characteristic.

SOLUTION: In a nonaqueous electrolyte secondary battery which has a positive electrode 1 using metal compound which can store/release lithium ion for positive electrode active material and a negative electrode 2 using lithium as active material and nonaqueous electrolyte, $\text{Li}_a\text{CO}_b\text{MncMdNi}_1-(b+c+d)\text{O}_2$ (wherein, M is at least one kind of element selected from a group of Y, B, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Rh, Pd and W and a-d satisfy condition of $0 < a < 1.2$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.4$, $0 < d < 0.4$, $0 < b+c+d < 0.5$) is used as the metal compound in the positive electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3281829

[Date of registration] 22.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-199525

(43)公開日 平成10年(1998)7月31日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 4/48
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/48
10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平9-5136

(22)出願日 平成9年(1997)1月16日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 渡辺 浩志

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松川 克明

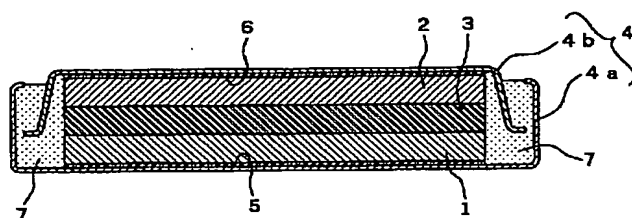
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57)【要約】

【目的】 正極における正極活物質にリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な金属化合物を用いた非水電解質二次電池における充放電特性を改善すると共に、優れた充放電サイクル特性が得られるようにする。

【構成】 リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な金属化合物を正極活物質に用いた正極1と、リチウムを活物質とする負極2と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、正極における金属化合物として、 $Li_a Co_b Mn_c M_d Ni_{1-(b+c+d)} O_2$ (式中、Mは、Y, B, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Rh, Pd, Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、 $a \sim d$ は、 $0 < a < 1$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.4$, $0 < d < 0.4$, $0 < b + c + d < 0.5$ の条件を満たす。)を用いた。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な金属化合物を正極活物質に用いた正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における金属化合物として、

$$Li_a Co_b Mn_c M_d Ni_{1-(b+c+d)} O_2$$
(式中、Mは、Y, B, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Rh, Pd, W からなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、 $a \sim d$ は、 $0 < a < 1.2$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.4$, $0 < d < 0.4$, $0 < b+c+d < 0.5$ の条件を満たす。)を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 請求項1に記載した非水電解液系二次電池において、上記の金属化合物 $Li_a Co_b Mn_c M_d Ni_{1-(b+c+d)} O_2$ における $a \sim d$ の値が、 $0 < a < 1.2$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.2$, $0 < d < 0.2$, $0 < b+c+d < 0.5$ の条件を満たすことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な金属化合物を正極活物質に用いた正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、上記の正極を改良してサイクル特性を改善した非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型二次電池の1つとして、電解質に非水電解液を用い、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質二次電池においては、その正極における正極活物質として、一般にリチウムイオンの吸蔵、放出が可能な金属化合物が使用されており、特に、リチウムイオンの吸蔵、放出が効率良く行なえるものとして、 $LiNiO_2$, $LiFeO_2$ 等のように、LiにCo, Ni, Fe, Mn, Cu等の遷移金属が少なくとも一種含有されたリチウム-遷移金属複合酸化物が利用されていた。

【0004】しかし、これらのリチウム-遷移金属複合酸化物は、その製造方法によって放電性能が大きく異なることがあり、再現性が良く一定の充放電特性を示す材料を製造するためには、製造条件を極めて厳密に設定することが必要で、その製造が非常に面倒であり、またこのようにして製造した材料であっても、充放電を繰り返して行なうと、充放電特性が著しく劣化するという問題があった。

【0005】ここで、上記のリチウム-遷移金属複合酸化物において、Niを含有する複合酸化物の場合には、

2

Ni²⁺イオンがNi³⁺イオンに比べて安定なため、焼成条件や原料の混合が均一でない場合、 $LiNiO_2$ ではなくNiOが生成されるようになり、また充放電に伴ってこの複合酸化物の結晶構造が徐々に変化して乱れ、リチウムイオンの吸収放出能力が低下し、上記のように充放電を繰り返して行なった場合に充放電特性が著しく劣化した。

【0006】このため、近年においては、特開平8-37007号公報に示されるように、上記のようにNiを含有するリチウム-ニッケル複合酸化物において、このNiの一部をCoとMnとで置換させたものが開発された。

【0007】このようにNiを含有するリチウム-ニッケル複合酸化物において、Niの一部をCoとMnとで置換させた場合、再現性が良く一定の充放電特性を示す非水電解質二次電池が得られ、またそのサイクル特性も向上されるようになったが、充放電を繰り返して行なうと、Niの一部を置換したMnが次第に非水電解液中に溶出し、これにより電池容量が低下し、十分な充放電サイクル特性が得られないという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な金属化合物を正極活物質に用いた正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものであり、特に、Niを含有するリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質に用いた非水電解質二次電池において、再現性が良く一定の充放電特性を示すと共に、充放電のサイクル数の増加によって電池容量が低下するということが少なく、優れた充放電サイクル特性が得られるようにすることを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明における非水電解質二次電池においては、上記のような課題を解決するため、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な金属化合物を正極活物質に用いた正極と、リチウムを活物質とする負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極における金属化合物として、

$$Li_a Co_b Mn_c M_d Ni_{1-(b+c+d)} O_2$$

(式中、Mは、Y, B, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Rh, Pd, W からなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、 $a \sim d$ は、 $0 < a < 1.2$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.4$, $0 < d < 0.4$, $0 < b+c+d < 0.5$ の条件を満たす。)を用いるようにしたのである。

【0010】すなわち、この発明における非水電解質二次電池においては、 $LiNiO_2$ のようにNiを含有するリチウム-遷移金属複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、このリチウム-遷移金属

(3)

3

複合酸化物の結晶構造を安定化させて、再現性が良く一定した充放電特性が得られるようにすると共に、さらに、そのNiの一部をY, B, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Rh, Pd, Wから選択される少なくとも一種の元素で置換することにより、Mnが次第に非水電解液中に溶出するのを抑制し、これにより電池容量が低下するのを防止して、十分な充放電サイクル特性が得られるようにしたのである。

【0011】そして、この発明における非水電解質二次電池のように、正極における金属化合物として、 $Li_a Co_b Mn_c Md Ni_{1-(b+c+d)} O_2$ で表され、MがY, B, Al, Si, Ti, Fe, V, Cr, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Rh, Pd, Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素であり、 $a \sim d$ が $0 < a < 1.2$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.4$, $0 < d < 0.4$, $0 < b + c + d < 0.5$ の条件を満たすものを用いると、再現性が良く一定した充放電特性が得られると共に、充放電を繰り返して行なった場合における電池容量の低下も少なくなり、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0012】ここで、上記の金属化合物 $Li_a Co_b Mn_c Md Ni_{1-(b+c+d)} O_2$ における $a \sim d$ の値が、 $0 < a < 1.2$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.4$, $0 < d < 0.4$, $0 < b + c + d < 0.5$ の条件を満たすようにしたのは、このいずれかの条件を満たさない場合、充放電サイクル特性が著しく低下するためであり、これはNiに対する置換量の増加によって $LiNiO_2$ 以外の相が出現しはじめることが原因であると考えられる。

【0013】また、この発明の非水電解質二次電池における充放電サイクル特性をさらに向上させるにあたっては、上記の $Li_a Co_b Mn_c Md Ni_{1-(b+c+d)} O_2$ における $a \sim d$ の値が、 $0 < a < 1.2$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.2$, $0 < d < 0.2$, $0 < b + c + d < 0.5$ の条件を満たすようにすることが好ましい。これは、 $a \sim d$ の値がこのような条件を満たすようにすると、Mnや上記のMで表される置換元素がより効果的にNiに固溶されるためであると考えられる。

【0014】また、この発明における非水電解質二次電池において、リチウムを活性物質とする負極に用いる負極材料としては、従来より使用されている公知の負極材料を用いることができ、例えば、金属リチウムやリチウム合金の他に、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料を用いることができる。

【0015】さらに、この発明における非水電解質二次電池において、上記の非水電解質としても、従来より使用されている公知の非水電解液等を用いることができ、この非水電解液における溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカ

4

ーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、ジメチルスルホラン、3-メチルー1, 3-オキサゾリジニン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の有機溶媒を1種又は2種以上組み合わせ使用することができる。

【0016】また、この非水電解質において、上記の溶媒に溶解させる溶質としても、従来より一般に使用されている溶質を用いることができ、例えば、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 等を使用することができる。

【0017】

【実施例】以下、この発明に係る非水電解質二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例に係る非水電解質二次電池において、充放電サイクル特性が向上されることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0018】（実施例1～6及び比較例1～7）これらの実施例1～6及び比較例1～7における非水電解質二次電池においては、下記のようにして作製した正極と負極と非水電解液とを用い、図1に示すような扁平なコイン形になったリチウム電池を作製した。

【0019】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、 $LiOH$ と $Ni(OH)_2$ と $Co(OH)_2$ と Mn_2O_3 と $Al(OH)_3$ とを用い、 $Li:Ni:Co:Mn:Al$ とが下記の表1に示すようなモル比になるように乳鉢中で混合した後、これらをそれぞれ乾燥空気雰囲気下において750℃で20時間熱処理し、その後、石川式らいかい乳鉢で粉碎し、平均粒径が約1μmになった各正極活性物質を得た。

【0020】次に、このようにして得た各正極活性物質に対して、それぞれ導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリフッ化ビニリデンとを加え、正極活性物質と導電剤であるアセチレンブラックと結着剤であるポリフッ化ビニリデンとがそれぞれ90:6:4の重量比になった各正極合剤を得た。

【0021】そして、このようにして得た各正極合剤をそれぞれ2t/cm²の圧力で直径20mmの円板状に加圧成型した後、真空下において250℃で2時間熱処理して各正極を作製した。

【0022】〔負極の作製〕負極を作製するにあたって

50

(4)

5

は、リチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径 20 mm の円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0023】〔非水電解液の作製〕非水電解液を作製するにあたっては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを 1 : 1 の体積比で混合させた混合溶媒に、 LiPF_6 を 1 mol / l の割合で溶解させて非水電解液を作製した。

【0024】〔電池の作製〕電池を作製するにあたっては、図 1 に示すように、上記のようにして作製した各正極 1 を正極集電体 5 に取り付ける一方、上記の負極 2 をそれぞれ負極集電体 6 に取り付け、リチウムイオン透過性のポリプロピレンで構成されたセパレータ 3 に上記の非水電解液を含浸させ、このセパレータ 3 を上記の各正極 1 と負極 2 との間に設け、これを正極缶 4 a と負極缶 4 b とで形成される電池ケース 4 内に収容させ、正極集*

6

* 電体 5 を介して正極 1 を正極缶 4 a に接続させる一方、負極集電体 6 を介して負極 2 を負極缶 4 b に接続させ、この正極缶 4 a と負極缶 4 b とを絶縁パッキン 8 により電氣的に絶縁させて、コイン形になった実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 6 の各リチウム電池を作製した。

【0025】次に、上記のようにして作製した実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 7 の各リチウム電池をそれぞれ充電電流 0.5 mA / cm² で充電終止電圧 4.25 V まで充電させた後、放電電流 0.5 mA / cm² で放電終止電圧 2.75 V まで放電させ、これを 1 サイクルとして充放電を繰り返して行ない、放電容量が初期放電容量の 90 % を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表 1 に合わせて示した。

【0026】

【表 1】

	正極活物質 (モル比)					サイクル数 (回)
	Li	Ni	Co	Mn	Al	
実施例 1	1.000	0.950	0.040	0.005	0.005	191
実施例 2	1.000	0.950	0.005	0.040	0.005	185
実施例 3	1.000	0.950	0.005	0.005	0.040	188
実施例 4	1.000	0.950	0.020	0.010	0.020	179
実施例 5	1.000	0.950	0.020	0.020	0.010	182
実施例 6	1.000	0.950	0.010	0.020	0.020	176
比較例 1	1.000	1.000	0.000	0.000	0.000	12
比較例 2	1.000	0.950	0.050	0.000	0.000	13
比較例 3	1.000	0.950	0.000	0.050	0.000	14
比較例 4	1.000	0.950	0.000	0.000	0.050	12
比較例 5	1.000	0.950	0.025	0.000	0.025	14
比較例 6	1.000	0.950	0.025	0.025	0.000	37
比較例 7	1.000	0.950	0.000	0.025	0.025	15

【0027】この結果から明らかなように、Ni を含有するリチウム-ニッケル複合酸化物において、その Ni の一部を Co と Mn とで置換したものを正極活物質に使用した比較例 6 のリチウム電池は、他の比較例 1 ~ 5、7 の各リチウム電池に比べて充放電サイクル特性が向上されていたが、実施例 1 ~ 6 に示すように、その Ni の一部を Co と Mn とで置換し、さらにその一部を Al で置換させたものであって、この発明の条件を満たした正極活物質を使用した各リチウム電池は、比較例 6 のリチウム電池よりもさらに充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0028】(実施例 7 ~ 12 及び比較例 8 ~ 13) これらの実施例 7 ~ 12 及び比較例 8 ~ 13 においては、

正極を作製するにあたり、上記の実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 7 の場合と同様に、 LiOH と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Co}(\text{OH})_2$ と Mn_2O_3 と $\text{Al}(\text{OH})_3$ とを用い、 $\text{Li} : \text{Ni} : \text{Co} : \text{Mn} : \text{Al}$ とが下記の表 2 に示すようなモル比になるようにし、それ以外は、上記の実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 7 の場合と同様にして、コイン形になった各リチウム電池を作製した。

【0029】そして、これらの各リチウム電池についても、上記の場合と同様にして、放電容量が初期放電容量の 90 % を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表 2 に合わせて示した。

【0030】

【表 2】

(5)

	正極活物質 (モル比)					サイクル数 (回)
	Li	Ni	Co	Mn	Al	
実施例7	1.000	0.800	0.150	0.025	0.025	201
実施例8	1.000	0.800	0.025	0.150	0.025	176
実施例9	1.000	0.800	0.025	0.025	0.150	194
実施例10	1.000	0.800	0.090	0.020	0.090	190
実施例11	1.000	0.800	0.090	0.090	0.020	187
実施例12	1.000	0.800	0.020	0.090	0.090	181
比較例8	1.000	0.800	0.200	0.000	0.000	19
比較例9	1.000	0.800	0.000	0.200	0.000	16
比較例10	1.000	0.800	0.000	0.000	0.200	17
比較例11	1.000	0.800	0.100	0.000	0.100	18
比較例12	1.000	0.800	0.100	0.100	0.000	32
比較例13	1.000	0.800	0.000	0.100	0.100	12

【0031】この結果、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様に、Niを含有するリチウム-ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をAlで置換させたものであって、この発明の条件を満たす正極活物質を使用した実施例7～12の各リチウム電池は、比較例8～13の各リチウム電池に比べて、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0032】（実施例13～20及び比較例14～19）これらの実施例13～20及び比較例14～19においても、正極を作製するにあたり、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様に、LiOHとNi

(OH)₂とCo(OH)₂とMn₂O₃とAl(OH)₃とを用い、Li:Ni:Co:Mn:Alとが下記の表3に示すようなモル比になるようにし、それ以外は、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様にして、コイン形になった各リチウム電池を作製した。

【0033】そして、これらの各リチウム電池についても、上記の場合と同様にして、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表3に合わせて示した。

【0034】

【表3】

(6)

9

10

	正極活物質 (モル比)					サイクル数 (回)
	Li	Ni	Co	Mn	Al	
実施例13	1.000	0.700	0.250	0.025	0.025	194
実施例14	1.000	0.700	0.050	0.200	0.050	124
実施例15	1.000	0.700	0.050	0.050	0.200	135
実施例16	1.000	0.700	0.125	0.050	0.125	197
実施例17	1.000	0.700	0.125	0.125	0.050	193
実施例18	1.000	0.700	0.050	0.125	0.125	189
実施例19	1.000	0.700	0.075	0.075	0.150	184
実施例20	1.000	0.700	0.075	0.150	0.075	193
比較例14	1.000	0.700	0.300	0.000	0.000	21
比較例15	1.000	0.700	0.000	0.300	0.000	27
比較例16	1.000	0.700	0.000	0.000	0.300	22
比較例17	1.000	0.700	0.150	0.000	0.150	25
比較例18	1.000	0.700	0.150	0.150	0.000	20
比較例19	1.000	0.700	0.000	0.150	0.150	21

【0035】この結果、Niを含有するリチウム-ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をAlで置換させたものであって、この発明の条件を満たす正極活物質を使用した実施例13～20の各リチウム電池は、比較例14～19の各リチウム電池に比べて、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0036】また、実施例13～20の各リチウム電池を比較した場合、Niと置換するMnやAlの量が0.2モル未満になった実施例13、16～20の各リチウム電池は、Niと置換するMnやAlの量が0.2モルになった実施例14、15のリチウム電池に比べて、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0037】(実施例21～31及び比較例20～2

5) これらの実施例21～31及び比較例20～25においても、正極を作製するにあたり、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様に、LiOHとNi(OH)₂とCo(OH)₂とMn₂O₃とAl(OH)₃とを用い、Li:Ni:Co:Mn:Alとが下記の表4に示すようなモル比になるようにし、それ以外は、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様にして、コイン形になった各リチウム電池を作製した。

【0038】そして、これらの各リチウム電池についても、上記の場合と同様にして、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表4に合わせて示した。

【0039】

【表4】

(7)

11

12

	正極活物質 (モル比)					サイクル数 (回)
	Li	Ni	Co	Mn	Al	
実施例21	1.000	0.550	0.400	0.025	0.025	197
実施例22	1.000	0.550	0.075	0.300	0.075	130
実施例23	1.000	0.550	0.075	0.075	0.300	134
実施例24	1.000	0.550	0.200	0.050	0.200	132
実施例25	1.000	0.550	0.200	0.200	0.050	125
実施例26	1.000	0.550	0.050	0.200	0.200	130
実施例27	1.000	0.550	0.300	0.025	0.125	207
実施例28	1.000	0.550	0.300	0.125	0.025	199
実施例29	1.000	0.550	0.125	0.200	0.125	126
実施例30	1.000	0.550	0.125	0.125	0.200	134
実施例31	1.000	0.550	0.150	0.150	0.150	190
比較例20	1.000	0.550	0.450	0.000	0.000	22
比較例21	1.000	0.550	0.025	0.400	0.025	20
比較例22	1.000	0.550	0.025	0.025	0.400	23
比較例23	1.000	0.550	0.225	0.000	0.225	28
比較例24	1.000	0.550	0.225	0.225	0.000	30
比較例25	1.000	0.550	0.000	0.225	0.225	29

【0040】この結果、Niを含有するリチウム－ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をAlで置換させたものであって、この発明の条件を満たした正極活物質を使用した実施例21～31の各リチウム電池は、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0041】また、実施例21～31の各リチウム電池を比較した場合、Niと置換するMnやAlの量が0.2モル未満になった実施例21、27、28、31の各リチウム電池は、Niと置換するMnやAlの量が0.2モル以上になった実施例22～26、29、30の各リチウム電池に比べて、充放電サイクル特性がさらに向上していた。

【0042】また、比較例21、22のように、Niの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をAlで置換させたものを正極活物質に使用した場合であって、Niと置換するMnやAlの量が0.4モルと多

く、この発明の条件を満たしていないものにおいては充放電サイクル特性が改善されていなかった。

【0043】（比較例26～36）これらの比較例26～36においても、正極を作製するにあたり、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様に、LiOHとNi(OH)₂とCo(OH)₂とMn₂O₃とAl(OH)₃とを用い、Li:Ni:Co:Mn:Alとが下記の表5に示すようなモル比になるようにし、それ以外は、上記の実施例1～6及び比較例1～7場合と同様にして、コイン形になった各リチウム電池を作製した。

【0044】そして、これらの各リチウム電池についても、上記の場合と同様にして、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表5に合わせて示した。

【0045】

【表5】

(8)

13

14

	正極活物質 (モル比)					サイクル数 (回)
	Li	Ni	Co	Mn	Al	
比較例26	1.000	0.500	0.500	0.000	0.000	19
比較例27	1.000	0.500	0.050	0.400	0.050	25
比較例28	1.000	0.500	0.050	0.050	0.400	37
比較例29	1.000	0.500	0.250	0.000	0.250	38
比較例30	1.000	0.500	0.250	0.250	0.000	29
比較例31	1.000	0.500	0.000	0.250	0.250	27
比較例32	1.000	0.500	0.400	0.050	0.050	29
比較例33	1.000	0.500	0.200	0.200	0.100	27
比較例34	1.000	0.500	0.100	0.200	0.200	31
比較例35	1.000	0.500	0.200	0.100	0.200	35
比較例36	1.000	0.500	0.167	0.167	0.166	32

【0046】この結果、これらの比較例26～36の各リチウム電池は、上記の各実施例のリチウム電池に比べて、充放電サイクル特性が低くなっており、比較例27, 28, 32～36の各リチウム電池のように、Niを含有するリチウム-ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をAlで置換させた正極活物質を使用したものであっても、Niを置換するCo, Mn, Alの合計量が0.5モルと多く、この発明の条件を満たしていないものにおいては、充放電サイクル特性が改善されていなかった。

【0047】(実施例32～46及び比較例37～44)これらの実施例32～46及び比較例37～44においては、正極を作製するにあたり、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様に、LiOHとNi(OH)₂とCo(OH)₂とMn₂O₃とを用いる一方、Al(OH)₃の代わりに、下記の表6に示す化合物を添加させるようにし、この化合物における元素をMとした場合に、Li:Ni:Co:Mn:Mがモル比で1:0.95:0.04:0.005:0.005になるようにし、それ以外は、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様にして、コイン形になった各リチウム電池を作製した。

【0048】そして、これらの各リチウム電池についても、上記の場合と同様にして、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表6に合わせて示した。

【0049】

【表6】

	添加化合物の種類	サイクル数 (回)
実施例32	Fe(OH) ₃	145
実施例33	V ₂ O ₅	124
実施例34	Y ₂ O ₃	155
実施例35	CrO ₃	134
実施例36	Ga ₂ O ₃	136
実施例37	GeO ₂	119
実施例38	B ₂ O ₃	147
実施例39	SiO ₂ ・xH ₂ O	129
実施例40	Ti(OH) ₄	157
実施例41	Cu(OH) ₂	142
実施例42	ZnO・H ₂ O	144
実施例43	RbOH	129
実施例44	Rh ₂ O ₃	142
実施例45	PdO・H ₂ O	135
実施例46	WO ₂	130
比較例37	Sc ₂ O ₃	15
比較例38	Cd(OH) ₂	13
比較例39	Sr(OH) ₂	22
比較例40	ZrO ₂	15
比較例41	MoO ₂	11
比較例42	Nb ₂ O ₅	21
比較例43	Sn(OH) ₂	15
比較例44	Ag ₂ O	13

【0050】この結果、Niを含有するリチウム-ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにそのNiの一部をFe, V, Y, Cr, Ga, Ge, B, Si, Ti, Cu, Zn, Rb, Rh, Pd, Wからなる群から選択される元素で置換さ

(9)

15

せたものであって、この発明の条件を満たした正極活物質を使用した実施例32～46の各リチウム電池は、上記の元素以外の元素でNiの一部を置換させた比較例37～44の各リチウム電池に比べて、充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0051】（実施例47、48）これらの実施例47、48においては、正極を作製するにあたり、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様に、LiOHとNi(OH)₂とCo(OH)₂とMn₂O₃とを用いる一方、Al(OH)₃の代わりに、Y₂O₃とCrO₃とを用い、Li:Ni:Co:Mn:Y:Crが*

	正極活物質（モル比）						サイクル数 (回)
	Li	Ni	Co	Mn	Y	Cr	
実施例47	1.000	0.950	0.040	0.005	0.003	0.002	142
実施例48	1.000	0.950	0.040	0.005	0.002	0.003	130

【0054】この結果、Niを含有するリチウム－ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をYとCrとの2つの元素で置換させたものであって、この発明の条件を満たした正極活物質を使用した実施例47、48の各リチウム電池においても、各比較例のリチウム電池に比べて充放電サイクル特性が著しく向上していた。

【0055】なお、これらの実施例47、48においては、Niを含有するリチウム－ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をYとCrとの2つの元素で置換させた例を示しただけであるが、上記のY、B、Al、Si、Ti、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Rh、Pd、Wの中から他の2以上の元素を選択して置換させた場合にもほぼ同様の結果が得られる。

【0056】また、上記の各実施例においては、コイン形になったリチウム電池の例を示したが、この発明における電池の形状は、特に上記のような形状に限定されず、円筒形や角形等の様々の形状に形成することができ、また非水電解質として固体電解質を用いることも可能である。

【0057】さらに、Niを含有するリチウム－ニッケル複合酸化物において、そのNiの一部をCoとMnとで置換し、さらにその一部をFe、V、Y、Cr、Ga、Ge、B、Si、Ti、Cu、Zn、Rb、Rh、Pd、Wからなる群から選択される元素で置換させる場合に使用する原料も、上記のような酸化物や水酸化物に

16

* 下記の表7に示すようなモル比になるようにし、それ以外は、上記の実施例1～6及び比較例1～7の場合と同様にして、コイン形になった各リチウム電池を作製した。

【0052】そして、これらの各リチウム電池についても、上記の場合と同様にして、放電容量が初期放電容量の90%を下回るまでのサイクル数を求め、その結果を下記の表7に合わせて示した。

【0053】

【表7】

20 限定されず、窒化物、硝酸塩、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩等のいずれの原料を用いても良い。

【0058】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解質二次電池においては、その正極における金属化合物として、Niを含有するリチウム－ニッケル複合酸化物におけるNiの一部がCoとMnとで置換され、更にこのNiの一部がY、B、Al、Si、Ti、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Rh、Pd、Wから選択される少なくとも一種の元素で置換されて、Li_aCo_bMn_cMdNi_{1-(b+c+d)}O₂で表され、MがY、B、Al、Si、Ti、Fe、V、Cr、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Rh、Pd、Wからなる群から選択される少なくとも一種の元素で、a～dが0<a<1.2、0<b<0.5、0<c<0.4、0<d<0.4、0<b+c+d<0.5の条件を満たすものを用いるようにしたため、再現性が良く一定した充放電特性が得られると共に、電池容量の低下が少なく、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようになった。

40 【図面の簡単な説明】

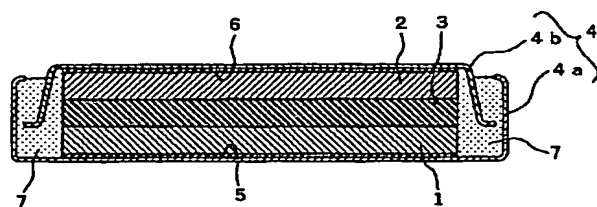
【図1】この発明の実施例及び比較例の各リチウム電池の内部構造を示した断面説明図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極

(10)

【図 1】



フロントページの続き

(72) 発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内